

Rec'd PCT/JP 18 JAN 2003

10/501/88

日 本 国 特 許 庁 PCT/JP 03/00071
JAPAN PATENT OFFICE
03.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 6月11日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-170509

[ST.10/C]:

[JP2002-170509]

出 願 人
Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

REC'D 28 MAR 2003

WIPO

PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

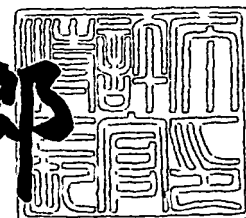
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 3月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3015539

【書類名】 特許願
 【整理番号】 A200853
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C23C 2/06
 C22C 18/04

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
 【氏名】 本田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
 【氏名】 高橋 彰

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
 【氏名】 末宗 義広

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
 【氏名】 畑中 英利

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
 【氏名】 三宅 豪

【特許出願人】

【識別番号】 000006655
 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105441
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 久喬

【選任した代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 2486

【出願日】 平成14年 1月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003043

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の表面に、質量%で、 $Mg: 1 \sim 10\%$ 、 $Al: 2 \sim 19\%$ 、 $Si: 0.001 \sim 2\%$ を含有し、残部が Zn 及び不可避免の不純物よりなる亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さ R_a が $R_a \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{CA} が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 請求項1に記載の亜鉛めっき鋼板のめっき層に、更に、質量%で、 $Ca: 0.01 \sim 0.5\%$ 、 $Be: 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Ti: 0.001 \sim 0.2\%$ 、 $Cu: 0.1 \sim 10\%$ 、 $Ni: 0.001 \sim 0.2\%$ 、 $Co: 0.01 \sim 0.3\%$ 、 $Cr: 0.0001 \sim 0.2\%$ 、 $Mn: 0.01 \sim 0.5\%$ から選ばれる一種又は二種以上を含有することを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 めっき層が $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に $[Mg_2Si]$ 相と $[Zn_2Mg]$ 相及び $[Zn]$ 相が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 めっき層が $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に $[Mg_2Si]$ 相と $[Zn_2Mg]$ 相及び $[Al]$ 相が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 めっき層が $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に $[Mg_2Si]$ 相と $[Zn_2Mg]$ 相及び $[Zn]$ 相、 $[Al]$ 相が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項6】 めっき層が $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に $[Mg_2Si]$ 相と $[Zn]$ 相及び $[Al]$ 相が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と

塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、めっき鋼板に係わり、更に詳しくは優れた塗装後耐食性と塗装鮮映性を有し、種々の用途、例えば、家電用や自動車用、建材用鋼板として適用できるめっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

耐食性の良好なめっき鋼板として最も使用されるものに亜鉛系めっき鋼板がある。この亜鉛系めっき鋼板は自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されており、耐食性、意匠性の観点からその多くは塗装して使用されている。

【0003】

こうした亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的として本発明者らは、特許第3179446号公報において溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板を提案した。また、本発明者らは特開2000-064061号公報において、この溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnの一種又は二種以上を添加することにより、更に耐食性の優れた塗装鋼板が得られることを明らかにした。

【0004】

また、特開2001-295015公報においては、溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板にTi、B、Siを添加することにより表面外観が良好になることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記及びその他これまで開示されためっき鋼板では、加工後に塗装されて使用される場合の耐食性や塗装鮮映性が必ずしも十分に確保されているとは言えない。

【0006】

そこで、本発明は、上記問題点を解決して、塗装後耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、塗装後耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板の開発について鋭意研究を重ねた結果、質量%で、Mg: 1~10%、Al: 2~19%、Si: 0.01~2%を含有する亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さRaを $Ra \leq 1.0$ 、且つ、ろ波うねり曲線 W_{CA} を $W_{CA} \leq 0.8$ に制御することにより塗装鮮映性が向上することを見だし、更に、この亜鉛めっき層中にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上を添加し、その添加量を最適化することにより、塗装後耐食性が更に向上することを見だして本発明に至った。

【0008】

即ち、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

【0009】

(1) 鋼板の表面に、質量%で、Mg: 1~10%、Al: 2~19%、Si: 0.001~2%を含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなる亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さRaが $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{CA} が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0010】

(2) 前記(1)に記載の亜鉛めっき鋼板のめっき層に、更に、質量%で、Ca: 0.01~0.5%、Be: 0.01~0.2%、Ti: 0.0001~0.2%、Cu: 0.1~10%、Ni: 0.001~0.2%、Co: 0.01~0.3%、Cr: 0.0001~0.2%、Mn: 0.01~0.5%から選ばれる一種又は二種以上を含有することを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0011】

(3) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂Si相〕と〔Zn₂Mg相〕及び〔Zn相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0012】

(4) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂Si相〕と〔Zn₂Mg相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0013】

(5) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂Si相〕と〔Zn₂Mg相〕及び〔Zn相〕、〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0014】

(6) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂Si相〕と〔Zn相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0015】

【発明の実施形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明の亜鉛めっき鋼板は、Mg: 1~10質量%、Al: 2~19質量%、Si: 0.001~2質量%を含有する亜鉛めっき鋼板の中心線平均粗さRa (JIS B0601規格)が $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つ、ろ波うねり曲線 W_{CA} (JIS B0601規格)が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする亜鉛めっき鋼板である。

【0017】

Mgの含有量を1～10質量%に限定した理由は、1質量%未満では耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、10質量%を超えると亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためである。

【0018】

Alの含有量を2～19質量%に限定した理由は、2質量%未満では亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、19質量%を超えると耐食性を向上させる効果が認められなくなるためである。

【0019】

Siの含有量を0.001～2質量%に限定した理由は、0.001質量%未満では亜鉛めっき中のAlと鋼板中のFeが反応し亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、2質量%を超えると密着性を向上させる効果が認められなくなるためである。

【0020】

Raを $1.0\mu\text{m}$ 以下に限定した理由は、 $1.0\mu\text{m}$ を超えると塗装後鮮映性が劣化するためである。 W_{CA} を $0.8\mu\text{m}$ 以下に限定した理由は、 $0.8\mu\text{m}$ を超えると塗装後鮮映性が劣化するためである。Ra、 W_{CA} 共小さいほど塗装鮮映性は向上するため下限は特に限定しないが、Ra $0.01\mu\text{m}$ 以下、 $W_{\text{CA}}0.01\mu\text{m}$ 以下を工業的に安定製造することはかなり困難である。

【0021】

本発明において、めっき表面に粗度を付与する方法については特に限定するところはなく、 $Ra \leq 1.0\mu\text{m}$ 、 $W_{\text{CA}} \leq 0.8\mu\text{m}$ が確保されていれば良い。例えば、レーザーダル加工や放電ダル加工を利用して、 $Ra \leq 1.0\mu\text{m}$ 、 $W_{\text{CA}} \leq 0.8\mu\text{m}$ に調整されたロールを使用したスキンプス圧延等が利用できる。

【0022】

更に塗装後耐食性を一層向上させるため、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上の元素を添加する。これらの元素を添加し、塗装後耐食性が向上する理由は、
1. 亜鉛めっき層表面が微細凹凸を呈することにより塗膜に対する投錨効果が増加する。

2. 元素の添加により亜鉛めっき中に微細なマイクロセルが形成され化成皮膜との反応性、密着性を向上させる。

3. 元素の添加により亜鉛めっき層の腐食生成物を安定化させ、塗膜の下でのめっき層の腐食を遅くすると考えられる。

【0023】

塗装後耐食性を一層向上させる効果は、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnにおいて、各々0.01質量%、0.01質量%、0.0001質量%、0.1質量%、0.001質量%、0.01質量%、0.0001質量%、0.01質量%以上で顕著に現れるため、各々の値を下限値とする。

【0024】

一方、添加量が多くなるとめっき後の外観が粗雑になり、例えば、ドロス、酸化物の付着などにより外観不良が発生するため、各元素の上限は、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnにおいて、各々0.5質量%、0.2質量%、0.2質量%、1.0質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.2質量%、0.5質量%とした。

【0025】

また、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上の元素の添加はめっき結晶の微細化にも効果があるため、表面粗度を低下させ、塗装鮮映性の向上にも寄与していると考えられる。

【0026】

亜鉛めっき層中には、これ以外にFe、Sb、Pb、Snを単独あるいは複合で0.5質量%以内含有しても良い。また、P、B、Nb、Biや3族元素を合計で0.5質量%以下含有しても本発明の効果を損なわず、その量によっては更に成形性が改善される等好ましい場合もある。

【0027】

本発明において、更に耐食性の良い亜鉛めっき鋼板を得るためには、更に、Si、Al、Mgの添加量を多くして、亜鉛めっき層の凝固組織中に〔Mg₂Si相〕が混在した金属組織を有することが望ましい。Al、Mg、Siの添加量を多くし、めっき層の凝固組織中に〔Mg₂Si相〕が混在した金属組織を作製す

ることにより、更に耐食性を向上させることが可能となる。そのためにはMgの含有量を2質量%以上、Alの含有量を4質量%以上とすることが好ましい。

【0028】

本発明におけるめっき組成は主にZn-Mg-Al-Siの四元系合金であるがAl、Mgの量が比較的少量である場合、凝固初期はZn-Siの二元系合金に類似した挙動を示しSi系の初晶が晶出する。その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。即ち、初晶として〔Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn₂Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

【0029】

また、Al、Mgの量がある程度増加すると、凝固初期はAl-Mg-Siの三元系合金に類似した挙動を示し、Mg₂Si系の初晶が晶出し、その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。即ち、初晶として〔Mg₂Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn₂Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

【0030】

ここで、〔Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばZn-Siの二元系平衡状態図における初晶Siに相当する相である。実際には少量のAl固溶していることもあり、状態図で見える限りZn、Mgは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0031】

また、〔Mg₂Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばAl-Mg-Siの三元系平衡状態図における初晶Mg₂Siに相当する相である。状態図で見える限りZn、Alは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Mg₂Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0032】

また、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織とは、 Al 相と、 Zn 相と、金属間化合物 Zn_2Mg 相との三元共晶組織であり、この三元共晶組織を形成している Al 相は例えば、 $Al-Zn-Mg$ の三元系平衡状態図における高温での「 Al 」相（ Zn を固溶する Al 固溶体であり、少量の Mg を含む）に相当するものである。この高温での「 Al 」相は常温では通常は微細な Al 相と微細な Zn 相に分離して現れる。また、該三元共晶組織中の Zn 相は少量の Al を固溶し、場合によっては更に少量の Mg を固溶した Zn 固溶体である。該三元共晶組織中の Zn_2Mg 相は、 $Zn-Mg$ の二元系平衡状態図の Zn ：約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。状態図で見る限りそれぞれの相には Si が固溶しているかいないか、固溶していても極微量であると考えられるがその量は通常の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織」と表す。

【0033】

また、 $[Al]$ 相とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えば $Al-Zn-Mg$ の三元系平衡状態図における高温での「 Al 」相（ Zn を固溶する Al 固溶体であり、少量の Mg を含む）に相当するものである。この高温での「 Al 」相はめっき浴の Al や Mg 濃度応じて固溶する Zn 量や Mg 量が相違する。この高温での「 Al 」相は常温では通常は微細な Al 相と微細な Zn 相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温での「 Al 」相の形骸を留めたものであると見て良い。状態図で見る限りこの相には Si が固溶しているかいないか、固溶していても極微量であると考えられるが通常の分析では明確に区別できないため、この高温での「 Al 」相（ Al 初晶と呼ばれる）に由来し且つ形状的には「 Al 」相の形骸を留めている相を本明細書では $[Al]$ 相と呼ぶ。この $[Al]$ 相は前記の三元共晶組織を形成している Al 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0034】

また、 $[Zn]$ 相とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量の Al さらには少量の Mg を固溶していることもある。状態図で見る限りこの相には Si が固溶しているかいないか、固溶し

ていても極微量であると考えられる。この〔Zn相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0035】

また、〔Zn₂Mg相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶しているかいないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn₂Mg相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn₂Mg相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0036】

本発明において〔Si相〕の晶出は耐食性向上に特に影響を与えないが、〔初晶Mg₂Si相〕の晶出は耐食性向上に明確に寄与する。これはMg₂Siが非常に活性であることに由来し、腐食環境で水と反応して分解し、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn₂Mg相〕の1つ以上を含む金属組織を犠牲防食すると共に、できたMgの水酸化物が保護性の皮膜を形成し、それ以上の腐食の進行を抑制するためであると考えられる。

【0037】

また、Zn-Mg-Al-Siの四元系合金にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnを一種又は二種以上添加すると、一部は固溶し、一部はZn、Al、Mgや添加した元素同士で金属間化合物を作ると考えられるが、本発明の範囲の添加量では、その形態を通常の分析法で明確に区別することが困難であるため特に規定はしない。

【0038】

めっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から10g/m²以上、加工性の観点から350g/m²以下であることが望ましい。

【0039】

本発明において、めっき鋼板の製造方法については特に限定するところはなく、通常の無酸化炉方式の溶融めっき法が適用できる。下層としてNiプレめっきを施す場合も通常行われているプレめっき方法を適用すればよく、プレNiめっきを施した後、無酸化あるいは還元雰囲気中で急速低温加熱を行い、そののちに

溶融めっきを行う方法等が好ましい。

【0040】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0041】

(実施例1)

まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～500℃で浴中の添加元素量を変化させたZn合金めっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70g/m²に調整し、粗度を変化させたロールでスキングパス圧延を行った。得られためっき鋼板のめっき組成と表面粗度を表1に示す。

【0042】

R_a、W_{CA}は表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製）を使用し、以下の測定条件で測定した。粗度測定は任意の3ヶ所を行い、その平均値を使用した。

測定子：触針先端5μmR

測定長さ：25mm

カットオフ：0.8mm

駆動速度：0.3mm/s

フィルタ：2CRフィルタ

【0043】

塗装鮮映性は、めっき鋼板を150×70mmに切断し、化成処理、塗装を行った後、写像鮮明度測定器（スガ試験機株式会社製）を使用して評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2g/m²行い、塗装はカソード電着塗装20μm、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35μm行った。塗装後の鮮映性はNSICを測定し、以下に示す評点づけで判定した。評点は3を合格とした。

3：85以上

2：70以上85未満

1：70以下

【0044】

評価結果を表1に示す。

【0045】

番号3、4、5、8、11、14、17、20、23、26、29は表面粗度が本発明の範囲外であるため塗装鮮映性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装鮮映性を示した。

【0046】

【表1】

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)											表面粗度		鮮映性	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	W _{ca}		
1	3	11	0.15									0.35	0.42	3	本発明例
2	3	11	0.15									0.98	0.77	3	"
3	3	11	0.15									1.21	1.06	2	比較例
4	3	11	0.15									1.10	0.73	2	"
5	3	11	0.15									0.88	0.91	2	"
6	3	11	0.15	0.05								0.55	0.49	3	本発明例
7	3	11	0.15	0.05								0.95	0.78	3	"
8	3	11	0.15	0.05								1.32	1.13	2	比較例
9	3	11	0.15		0.03							0.47	0.64	3	本発明例
10	3	11	0.15		0.03							0.96	0.77	3	"
11	3	11	0.15		0.03							1.27	1.08	2	比較例
12	3	11	0.15			0.03						0.39	0.45	3	本発明例
13	3	11	0.15			0.03						0.92	0.76	3	"
14	3	11	0.15			0.03						1.40	1.12	2	比較例
15	3	11	0.15				0.31					0.43	0.51	3	本発明例
16	3	11	0.15				0.31					0.97	0.78	3	"
17	3	11	0.15				0.31					1.27	1.15	2	比較例
18	3	11	0.15					0.03				0.57	0.63	3	本発明例
19	3	11	0.15					0.03				0.96	0.78	3	"
20	3	11	0.15					0.03				1.27	1.09	2	比較例
21	3	11	0.15						0.04			0.41	0.53	3	本発明例
22	3	11	0.15						0.04			0.96	0.77	3	"
23	3	11	0.15						0.04			1.28	1.17	2	比較例
24	3	11	0.15							0.03		0.52	0.46	3	本発明例
25	3	11	0.15							0.03		0.97	0.78	3	"
26	3	11	0.15							0.03		1.33	1.15	2	比較例
27	3	11	0.15								0.03	0.38	0.44	3	本発明例
28	3	11	0.15								0.03	0.93	0.78	3	"
29	3	11	0.15								0.03	1.41	1.11	2	比較例
30	4	8	0.25									0.38	0.43	3	本発明例
31	5	10	0.3									0.45	0.57	3	"
32	6	4	0.12									0.52	0.61	3	"
33	5	15	1.5									0.64	0.49	3	"
34	1	2	0.06									0.76	0.52	3	"
35	3	19	0.5									0.81	0.80	3	"
36	3	6	0.005									0.39	0.42	3	"
37	3	11	0.15		0.0002							0.44	0.56	3	"
38	3	11	0.15					0.003				0.57	0.61	3	"
39	3	11	0.15							0.0003		0.51	0.48	3	"

【0047】

(実施例2)

まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～500℃で浴中の添加元素量を変化させたZn合金めっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70g/m²に調整し、粗度の低いロールでスキンパス圧延を行い、めっき鋼板の中心線平均粗さRaをRa≤1.0、且つ、ろ波うねり曲線W_{CA}をW_{CA}≤0.8に制御した。得られためっき鋼板のめっき組成を表2及び表3に示す。

【0048】

以上の様にして作製しためっき鋼板を200×200mm切断し、ポンチ径100mmφの球頭を使用して35mm張り出した後、化成処理、塗装を行い、耐食性を評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2g/m²行い、塗装はカソード電着塗装20μm、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35μm行った。

【0049】

更に作製した塗装鋼板にカッターナイフで地鉄に達するカット疵を付与し、ST4hr→乾燥2hr→湿潤2hrを1サイクルとするCCTを120サイクル行った。評価は腐食試験後の疵部のテープ剥離試験を行い、剥離した塗膜の長さに従って、以下に示す評点づけで判定した。評点は4以上を合格とした。

5 : 5mm未満

4 : 5mm以上10mm未満

3 : 10mm以上20mm未満

2 : 20mm以上30mm未満

1 : 30mm以上

【0050】

塗装鮮映性は、めっき鋼板を150×70mmに切断し、化成処理、塗装を行った後、写像鮮明度測定器（スガ試験機株式会社製）を使用して評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2g/m²行い、塗装はカソード電着塗装20μm、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35μm行った。塗装後の鮮映性

はNSICを測定し、以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

3 : 85以上

2 : 70以上85未満

1 : 70以下

【0051】

評価結果を表2及び表3に示す。

【0052】

番号56、60はめっき層中のCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号57はめっき層中のMg、Al、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号58はめっき層中のAlが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号59はめっき層中のMg、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装後耐食性と塗装鮮映性を示した。

【0053】

【表2】

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)											表面粗度		塗装後	鮮映	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	Wca	耐食性	性	
1	3	11	0.15	0.05								0.7	0.6	5	3	本発明例
2	3	11	0.15		0.03							0.7	0.6	5	3	"
3	3	11	0.15			0.03						0.7	0.6	5	3	"
4	3	11	0.15			0.01						0.7	0.6	5	3	"
5	3	11	0.15			0.05						0.7	0.6	5	3	"
6	3	11	0.15				0.31					0.7	0.6	5	3	"
7	3	11	0.15					0.03				0.7	0.6	5	3	"
8	3	11	0.15					0.01				0.7	0.6	5	3	"
9	3	11	0.15					0.08				0.7	0.6	5	3	"
10	3	11	0.15						0.04			0.7	0.6	5	3	"
11	3	11	0.15						0.01			0.7	0.6	5	3	"
12	3	11	0.15						0.05			0.7	0.6	5	3	"
13	3	11	0.15							0.03		0.7	0.6	5	3	"
14	3	11	0.15							0.01		0.7	0.6	5	3	"
15	3	11	0.15								0.03	0.7	0.6	5	3	"
16	3	11	0.15								0.01	0.7	0.6	5	3	"
17	3	11	0.15								0.1	0.7	0.6	5	3	"
18	3	11	0.15	0.02	0.02							0.7	0.6	5	3	"
19	3	11	0.15	0.02		0.02						0.7	0.6	5	3	"
20	3	11	0.15	0.02			0.2					0.7	0.6	5	3	"
21	3	11	0.15	0.02				0.02				0.7	0.6	5	3	"
22	3	11	0.15	0.02					0.02			0.7	0.6	5	3	"
23	3	11	0.15	0.02						0.02		0.7	0.6	5	3	"
24	3	11	0.15	0.02							0.02	0.7	0.6	5	3	"
25	3	11	0.15		0.02	0.02						0.7	0.6	5	3	"
26	3	11	0.15		0.02		0.2					0.7	0.6	5	3	"
27	3	11	0.15		0.02			0.02				0.7	0.6	5	3	"
28	3	11	0.15		0.02				0.02			0.7	0.6	5	3	"
29	3	11	0.15		0.02					0.02		0.7	0.6	5	3	"
30	3	11	0.15		0.02						0.02	0.7	0.6	5	3	"
31	3	11	0.15			0.02	0.2					0.7	0.6	5	3	"
32	3	11	0.15			0.02		0.02				0.7	0.6	5	3	"
33	3	11	0.15			0.02			0.02			0.7	0.6	5	3	"

【0054】

【表3】

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)											表面粗度		塗装後	鮮映	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	W _{0A}	耐食性	性	
34	3	11	0.15			0.02				0.02		0.7	0.6	5	3	本発明例
35	3	11	0.15			0.02					0.02	0.7	0.6	5	3	"
36	3	11	0.15				0.2	0.02				0.7	0.6	5	3	"
37	3	11	0.15				0.2		0.02			0.7	0.6	5	3	"
38	3	11	0.15				0.2			0.02		0.7	0.6	5	3	"
39	3	11	0.15				0.2				0.02	0.7	0.6	5	3	"
40	3	11	0.15					0.02	0.02			0.7	0.6	5	3	"
41	3	11	0.15					0.02		0.02		0.7	0.6	5	3	"
42	3	11	0.15					0.02			0.02	0.7	0.6	5	3	"
43	3	11	0.15						0.02	0.02		0.7	0.6	5	3	"
44	3	11	0.15						0.02		0.02	0.7	0.6	5	3	"
45	3	11	0.15							0.02	0.02	0.7	0.6	5	3	"
46	3	11	0.15	0.02	0.02			0.02				0.7	0.6	5	3	"
47	3	11	0.15					0.02	0.02		0.02	0.7	0.6	5	3	"
48	3	11	0.15		0.02		0.2			0.02		0.7	0.6	5	3	"
49	3	11	0.15	0.02		0.02			0.02			0.7	0.6	5	3	"
50	3	11	0.15	0.02	0.02	0.02	0.2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.7	0.6	5	3	"
51	4	8	0.25			0.02	0.2				0.02	0.7	0.6	5	3	"
52	5	10	0.3	0.02			0.2			0.02	0.02	0.7	0.6	4	3	"
53	6	4	0.12		0.02						0.02	0.7	0.6	4	3	"
54	5	15	1.5			0.02		0.02		0.02		0.7	0.6	4	3	"
55	1	2	0.06		0.02			0.02	0.02			0.4	0.4	3	3	"
56	3	11	0.15									0.7	0.6	1	3	比較例
57	0	0.2	0					0.02				0.7	0.6	3	3	"
58	3	20	0.6									0.7	0.6	2	3	"
59	0.1	5	0									0.7	0.6	3	3	本発明例
60	3	6	0.005									0.7	0.6	4	3	"
61	3	11	0.15		0.0002							0.7	0.6	4	3	"
62	3	11	0.15					0.003				0.7	0.6	4	3	"
63	3	11	0.15						0.0003			0.7	0.6	4	3	"
64	3	11	0.15		0.0002			0.003				0.7	0.6	4	3	"
65	3	11	0.15		0.0002					0.0003		0.7	0.6	4	3	"
66	3	11	0.15					0.003		0.0003		0.7	0.6	4	3	"

【0055】

(実施例3)

まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～600℃の浴中のMg量、Al量、Si量と添加元素量を変化させたZn合金めっき浴でを変化させためっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70g/m²に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表4～6に示す。また、めっき鋼板を断面からSEMで観察しめっき層の金属組織を観察した結果を同じく表4～6に示す。

【0056】

以上の様にして作製しためっき鋼板を200×200mm切断し、ポンチ径100mmφの球頭を使用して35mm張り出した後、化成処理、塗装を行い、耐食性を評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2g/m²行い、塗装はウレタン系粉体塗装を70μm行った。

【0057】

更に作製した塗装鋼板にカッターナイフで地鉄に達するカット疵を付与し、SSTを500時間行った。評価は腐食試験後の疵部のテープ剥離試験を行い、剥離した塗膜の長さに従って、以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

5 : 5mm未満

4 : 5mm以上10mm未満

3 : 10mm以上20mm未満

2 : 20mm以上30mm未満

1 : 30mm以上

【0058】

評価結果を表4～6に示す。

【0059】

番号97、98、104、106、109はめっき層中のMg、Al、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、MnとMg₂Siが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装後耐食性を示したが、めっき層中にMg₂Siを含有するものは特に良好な耐食性を示した。

【0060】

【表4】

番号	熔融Znめっき層組成(mass%)											Si相	Mg ₂ Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
1	1	2	0.06	0.05								○		○		○		4	本 発 明 例
2	1	19	0.6	0.05								○		○	○			4	
3	3	5	0.15	0.05									○	○	○	○		5	
4	4	8	0.25	0.05									○	○	○	○	○	5	
5	5	10	0.3	0.05									○	○	○		○	5	
6	5	15	0.45	0.05									○	○	○		○	5	
7	5	15	1.5	0.05									○	○		○	○	4	
8	6	2	0.06	0.05								○		○		○	○	5	
9	6	4	0.12	0.05								○		○		○	○	4	
10	10	2	0.06	0.05									○	○	○		○	5	
11	10	10	0.3	0.05									○	○	○	○		5	
12	3	6	0.1	0.05									○	○	○	○		4	
13	1	2	0.06		0.03							○		○	○			4	
14	1	19	0.6		0.03							○		○	○	○		5	
15	3	5	0.15		0.03								○	○	○	○	○	5	
16	4	8	0.25		0.03								○	○	○	○	○	5	
17	5	10	0.3		0.03								○	○	○	○	○	5	
18	5	15	0.45		0.03								○	○	○		○	5	
19	5	15	1.5		0.03								○	○	○		○	5	
20	6	2	0.06		0.03							○		○		○	○	4	
21	6	4	0.12		0.03								○	○		○	○	5	
22	10	2	0.06		0.03							○		○	○	○	○	4	
23	10	10	0.3		0.03								○	○	○		○	5	
24	3	6	0.1		0.03								○	○	○	○		4	
25	1	2	0.06			0.03						○		○	○			4	
26	1	19	0.6			0.03							○	○	○	○		5	
27	3	5	0.15			0.03							○	○	○	○	○	5	
28	4	8	0.25			0.03							○	○	○	○	○	5	
29	5	10	0.3			0.03							○	○	○		○	5	
30	5	15	0.45			0.03							○	○	○		○	5	
31	5	15	1.5			0.03							○	○	○		○	5	
32	6	2	0.06			0.03						○		○		○	○	4	
33	6	4	0.12			0.03							○	○	○		○	5	
34	10	2	0.06			0.03						○		○	○		○	4	
35	10	10	0.3			0.03							○	○	○		○	5	
36	3	6	0.1			0.03							○	○	○	○		5	
37	1	2	0.06				0.31					○		○		○		4	
38	1	19	0.6				0.31					○		○	○			4	
39	3	5	0.15				0.31						○	○	○	○		5	
40	4	8	0.25				0.31						○	○	○	○	○	5	
41	5	10	0.3				0.31						○	○	○		○	5	
42	5	15	0.45				0.31						○	○	○		○	5	
43	5	15	1.5				0.31						○	○		○	○	4	
44	6	2	0.06				0.31						○	○		○	○	5	
45	6	4	0.12				0.31					○		○		○	○	4	
46	10	2	0.06				0.31						○	○	○		○	5	
47	10	10	0.3				0.31						○	○	○		○	5	
48	3	6	0.1				0.31						○	○	○	○		4	
49	1	2	0.06					0.03				○		○		○		4	
50	1	19	0.6					0.03				○		○	○			4	

【0061】

【表5】

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)											Si相	Mg ₂ Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
51	3	5	0.15					0.03					○	○	○	○		5	本発明例
52	4	8	0.25					0.03					○	○	○	○	○	5	"
53	5	10	0.3					0.03					○	○	○	○	○	5	"
54	5	15	0.45					0.03					○	○	○		○	5	"
55	5	15	1.5					0.03				○		○		○	○	4	"
56	6	2	0.06					0.03				○	○	○		○	○	5	"
57	6	4	0.12					0.03				○		○		○	○	4	"
58	10	2	0.06					0.03					○	○	○		○	5	"
59	10	10	0.3					0.03					○	○	○	○		5	"
60	3	6	0.1						0.04			○		○		○		4	"
61	1	2	0.08						0.04			○		○	○			4	"
62	1	19	0.6						0.04				○	○	○	○		5	"
63	3	5	0.15						0.04				○	○	○	○	○	5	"
64	4	8	0.25						0.04				○	○	○	○	○	5	"
65	5	10	0.3						0.04				○	○	○	○	○	5	"
66	5	15	0.45						0.04				○	○	○		○	5	"
67	5	15	1.5						0.04			○		○		○	○	4	"
68	6	2	0.06						0.04				○	○		○	○	5	"
69	6	4	0.12						0.04			○		○		○	○	4	"
70	10	2	0.06						0.04				○	○	○		○	5	"
71	10	10	0.3						0.04				○	○	○	○		5	"
72	3	6	0.1						0.04			○		○		○		4	"
73	1	2	0.06							0.03		○		○		○		4	"
74	1	19	0.6							0.03		○		○	○			5	"
75	3	5	0.15							0.03			○	○	○	○	○	5	"
76	4	8	0.25							0.03			○	○	○	○	○	5	"
77	5	10	0.3							0.03			○	○	○		○	5	"
78	5	15	0.45							0.03			○	○	○		○	5	"
79	5	15	1.5							0.03		○		○		○	○	4	"
80	6	2	0.06							0.03			○	○		○	○	5	"
81	6	4	0.12							0.03		○		○		○	○	4	"
82	10	2	0.06							0.03			○	○	○		○	5	"
83	10	10	0.3							0.03			○	○	○	○		5	"
84	3	6	0.1							0.03			○	○	○	○		4	"
85	1	2	0.06								0.03	○		○		○		4	"
86	1	19	0.6								0.03	○		○	○			5	"
87	3	5	0.15								0.03		○	○	○	○	○	5	"
88	4	8	0.25								0.03		○	○	○	○	○	5	"
89	5	10	0.3								0.03		○	○	○		○	5	"
90	5	15	0.45								0.03		○	○	○		○	5	"
91	5	15	1.5								0.03	○		○		○	○	4	"
92	6	2	0.06								0.03		○	○		○	○	5	"
93	6	4	0.12								0.03	○		○		○	○	4	"
94	10	2	0.06								0.03		○	○	○		○	5	"
95	10	10	0.3								0.03		○	○	○	○		5	"
96	3	6	0.1								0.03		○	○	○	○		2	比較例
97	1	2	0.06									○		○	○			2	"
98	1	19	0.6										○	○	○	○		3	本発明例
99	3	5	0.15											○	○	○	○	3	"
100	4	8	0.25											○	○	○	○		"

【0062】

【表6】

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)											Si相	Mg ₂ Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
101	5	10	0.3										○	○	○	○	○	3	本発明例
102	5	15	0.45										○	○	○		○	3	"
103	5	15	1.5									○		○		○	○	2	比較例
104	6	2	0.06										○	○		○	○	3	本発明例
105	6	4	0.12									○		○		○	○	2	比較例
106	10	2	0.06										○	○	○		○	3	本発明例
107	10	10	0.3										○	○	○	○		3	"
108	3	6	0.1											○	○	○	○	2	比較例
109	5	10												○	○	○	○	3	本発明例
110	3	6	0.005									○			○		○	4	"
111	1	2	0.06			0.0002						○			○	○		4	"
112	1	19	0.6			0.0002								○	○	○		5	"
113	3	5	0.15			0.0002								○	○	○	○	5	"
114	4	8	0.25			0.0002								○	○	○	○	5	"
115	5	10	0.3			0.0002								○	○	○		5	"
116	5	15	0.45			0.0002								○	○	○	○	5	"
117	5	15	1.5			0.0002						○		○	○		○	4	"
118	6	2	0.06			0.0002							○	○		○	○	5	"
119	6	4	0.12			0.0002						○		○		○	○	4	"
120	10	2	0.06			0.0002								○	○	○		5	"
121	10	10	0.3			0.0002								○	○	○	○	5	"
122	3	6	0.1			0.0002						○		○		○		4	"
123	1	2	0.06					0.003				○			○	○		4	"
124	1	19	0.6					0.003				○			○	○		5	"
125	3	5	0.15					0.003						○	○	○	○	5	"
126	4	8	0.25					0.003						○	○	○	○	5	"
127	5	10	0.3					0.003						○	○	○		5	"
128	5	15	0.45					0.003						○	○	○		5	"
129	5	15	1.5					0.003				○			○		○	4	"
130	6	2	0.06					0.003					○	○		○	○	5	"
131	6	4	0.12					0.003				○		○		○	○	4	"
132	10	2	0.06					0.003						○	○	○	○	5	"
133	10	10	0.3					0.003						○	○	○	○	5	"
134	3	6	0.1						0.003					○		○		4	"
135	1	2	0.06							0.003		○			○	○		4	"
136	1	19	0.6							0.003				○	○	○	○	5	"
137	3	5	0.15							0.003				○	○	○	○	5	"
138	4	8	0.25							0.003				○	○	○	○	5	"
139	5	10	0.3							0.003				○	○	○		5	"
140	5	15	0.45							0.003				○	○	○		5	"
141	5	15	1.5							0.003		○			○		○	4	"
142	6	2	0.06							0.003			○	○		○	○	5	"
143	6	4	0.12							0.003		○			○		○	4	"
144	10	2	0.06							0.003				○	○	○		5	"
145	10	10	0.3							0.003				○	○	○	○	5	"
146	3	6	0.1								0.003			○	○	○	○		"

【0063】

【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明により、加工後に塗装されて使用される場合の耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板を製造することが可能となり、工業上

特2002-170509

極めて優れた効果を奏することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた塗装後耐食性および塗装鮮映性を達成できるめっき鋼板を提供することを目的としている。

【解決手段】 鋼板の表面に、Mg 1～10質量%、Al 2～19質量%、Si 0.01～2質量%を含有し、これらの元素以外の他の元素の総量を0.5質量%以下に抑制し、残部がZnよりなるZn合金めっき鋼板の中心線平均粗さRaが $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{CA} が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とするめっき鋼板に、さらにCa 0.01～0.5質量%、Be 0.01～0.2質量%、Ti 0.01～0.2質量%、Cu 0.1～10質量%、Ni 0.01～0.2質量%、Co 0.01～0.3質量%、Cr 0.01～0.2質量%、Mn 0.01～0.5質量%の一種または二種以上を添加させることにより塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れためっき鋼板を製造する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-170509
受付番号	50200848293
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月11日

【特許出願人】

【識別番号】

000006655

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

【氏名又は名称】

新日本製鐵株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100105441

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋小伝馬町16番8号 共同ビル
(小伝馬町) 5階52号室 恒和特許事務所

【氏名又は名称】

田中 久喬

【選任した代理人】

【識別番号】

100107892

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋小伝馬町16-8 共同ビル
(小伝馬町) 5階52号室 恒和特許事務所

【氏名又は名称】

内藤 俊太

特2002-170509

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏 名	新日本製鐵株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.